

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP03/16178

17.12.03

JP03/16178

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

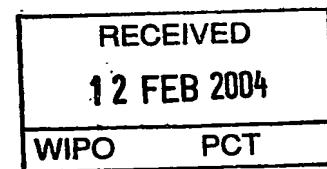
出願年月日
Date of Application: 2002年12月24日

出願番号
Application Number: 特願2002-372783

[ST. 10/C]: [JP2002-372783]

出願人
Applicant(s): TDK株式会社

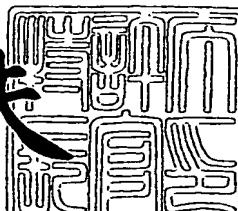
PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



2004年 1月29日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 04665

【提出日】 平成14年12月24日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01G 4/12

C04B 35/49

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

【氏名】 佐々木 洋

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

【氏名】 田中 均

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

【氏名】 丹羽 康夫

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

【氏名】 渡辺 松巳

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

【氏名】 野中 智明

【特許出願人】

【識別番号】 000003067

【氏名又は名称】 ティーディーケイ株式会社

【代理人】

【識別番号】 100097180

【弁理士】

【氏名又は名称】 前田 均

【代理人】

【識別番号】 100099900

【弁理士】

【氏名又は名称】 西出 真吾

【選任した代理人】

【識別番号】 100111419

【弁理士】

【氏名又は名称】 大倉 宏一郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 043339

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 誘電体磁器組成物、電子部品およびこれらの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 $[(\text{Ca}_x \text{Sr}_{1-x})\text{O}]_m [(\text{Ti}_y \text{Zr}_{1-y-z}\text{Hf}_z)\text{O}_2]$ で示される組成の誘電体酸化物を含む主成分と、

Mn酸化物および/またはAl酸化物を含む第1副成分と、

ガラス成分とを少なくとも含む誘電体磁器組成物であって、

前記主成分に含まれる式中の組成モル比を示す記号m、x、yおよびzが、

$$0.90 \leq m \leq 1.04$$

$$0.5 \leq x < 1$$

$$0.01 \leq y \leq 0.10$$

$0 < z \leq 0.20$ の関係にあることを特徴とする誘電体磁器組成物。

【請求項2】 前記主成分100mol%に対して、前記Mn酸化物をMnOに換算して0.2~5mol%、前記Al酸化物をAl₂O₃に換算して0.1~10mol%含むことを特徴とする請求項1に記載の誘電体磁器組成物。

【請求項3】 前記ガラス成分が、 $[(\text{Ba}_v \text{Ca}_{1-v})\text{O}]_w \text{SiO}_2$ で表され、前記ガラス成分の組成式中のv、wがそれぞれ、 $0 \leq v \leq 1$ 、 $0.5 \leq w \leq 4.0$ の範囲にあり、前記ガラス成分が、前記主成分100mol%に対して、0.5~1.5mol%含有する請求項1または2に記載の誘電体磁器組成物。

【請求項4】 ScおよびYを含む希土類元素(La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLu)のうちの少なくとも1つを、前記主成分100モル%に対して、0.02~1.5mol%含む請求項1~3のいずれかに記載の誘電体磁器組成物。

【請求項5】 Nb、Mo、Ta、WおよびMgの内の少なくとも1つを、前記主成分100モル%に対して、0.02~1.5mol%含む請求項1~4のいずれかに記載の誘電体磁器組成物。

【請求項6】 前記主成分に含まれる式中の組成モル比を示す記号mが、

1. $0.05 \leq m \leq 1.025$ である請求項 1～5 のいずれかに記載の誘電体磁器組成物。

【請求項 7】 請求項 1～6 のいずれかに記載の誘電体磁器組成物を製造する方法であって、

前記誘電体磁器組成物の原料を準備する工程と、
前記原料を混合する工程と、
乾式合成法を用いて、前記混合された原料を一括に仮焼きして固相反応させ、
仮焼物を得る工程と、
前記仮焼物を本焼成し、前記誘電体磁器組成物を得る工程とを有する
誘電体磁器組成物の製造方法。

【請求項 8】 誘電体層を有する電子部品であって、
前記誘電体層が、請求項 1～6 のいずれかに記載の誘電体磁器組成物で構成してあることを特徴とする電子部品。

【請求項 9】 内部電極と誘電体層とが交互に積層してある電子部品であつて、

前記誘電体層が、請求項 1～6 のいずれかに記載の誘電体磁器組成物で構成してあることを特徴とする電子部品。

【請求項 10】 前記内部電極が少なくともニッケルを含有する請求項 9 に記載の電子部品。

【請求項 11】 前記誘電体層における結晶の平均粒径が $2 \mu\text{m}$ 以下である請求項 9 または 10 に記載の電子部品。

【請求項 12】 請求項 9～11 のいずれかに記載の電子部品を製造する方法であつて、

前記内部電極と誘電体層とを同時に 1300°C 以下で本焼成することを特徴とする電子部品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、誘電体磁器組成物、電子部品およびこれらの製造方法に係り、さら

に詳しくは、卑金属を内部電極とする積層セラミックコンデンサなどの電子部品に好適に用いられる非還元性の温度補償用誘電体磁器組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

積層セラミックコンデンサは、電子部品として広く利用されており、1台の電子機器の中で使用される個数も多数にのぼる。積層セラミックコンデンサは、通常、内部電極層用のペーストと誘電体層用のペーストとを、シート法や印刷法等により積層し、同時焼成して製造される。

【0003】

ところで、従来の積層セラミックコンデンサ等に用いられる誘電体磁器材料は、還元性の雰囲気下で焼成すると還元され、半導体化するという性質を有している。このため内部電極の材料として、誘電体磁器材料の焼結する温度で熔融せず、かつ誘電体磁器材料を半導体化しない高い酸素分圧の下で焼成しても酸化されないPd等の貴金属が用いられていた。

【0004】

しかし、Pd等の貴金属は高価なため、積層セラミックコンデンサの低価格化を図る上での大きな妨げとなっている。そこで、内部電極材として、比較的安価なNiやNi合金等の卑金属の使用が主流となってきている。

【0005】

ところが、内部電極層の導電材として卑金属を用いる場合、大気中で焼成を行うと内部電極層が酸化してしまう。したがって、誘電体層と内部電極層との同時焼成を、還元性雰囲気中で行う必要がある。

【0006】

しかし、還元性雰囲気中で焼成すると、誘電体層が還元され絶縁抵抗が低くなってしまう。このため、非還元性の誘電体材料が提案されている。ところが、非還元性の誘電体材料を用いる積層セラミックコンデンサは、誘電体層の厚みを薄くすると（5μm以下）、絶縁抵抗（IR）の寿命が短くなり、信頼性が低下するという問題がある。

【0007】

また、静電容量の温度変化が少なく、つまり容量温度係数が小さく、かつ-150～+150 ppm/°Cの範囲で任意にコントロール可能な温度補償用誘電体磁器組成物の要求が高まり、このように制御可能な低温度係数のコンデンサを提供し得る磁器材料が必要となっている。

【0008】

なお、下記の特許文献1に示すように、1300°C以下で焼結し、静電容量の温度係数が小さく、かつ-15～+150 ppm/°Cの範囲で任意に制御可能で、25°Cでの絶縁抵抗が 1×10^{13} Ω以上で、比誘電率、誘電正接（ $\tan \delta$ ）の周波数依存性が少なく、絶縁体層を薄くしても絶縁抵抗の加速寿命時間が長く、高信頼性の非還元性誘電体磁器組成物が提案されている。この誘電体磁器組成物は、Niなどの卑金属を内部電極とする積層セラミックコンデンサに好ましく用いられる。

【0009】

【特許文献1】 特許第2997236号公報

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、本発明者等の実験によれば、前記特許文献1に記載の誘電体磁器組成物では、絶縁抵抗にばらつきがあり、絶縁抵抗不良率を低減することが困難であると言うことが判明した。

【0010】

本発明は、このような実情に鑑みて成され、本発明の目的は、Ni等の卑金属を内部電極とする積層セラミックコンデンサなどの誘電体層として好適に用いられ、1300°C以下で焼結可能であり、静電容量の温度係数が小さく、かつ-15～+150 ppm/°Cの範囲で任意に制御可能で、25°Cでの絶縁抵抗が 1×10^{13} Ω以上で、比誘電率、誘電正接（ $\tan \delta$ ）の周波数依存性が少なく、絶縁体層を薄くしても絶縁抵抗の加速寿命時間が長く、しかも絶縁抵抗の不良率が少ない高信頼性の非還元性誘電体磁器組成物を実現することである。

【0011】

また、本発明の他の目的は、上記の特性を持つ誘電体磁器組成物を誘電体層として有する積層セラミックコンデンサなどの電子部品と、それらの誘電体磁器組

成物および電子部品を高生産性で確実に製造するための製造方法とを提供することである。

【0012】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明に係る誘電体磁器組成物は、

$[(\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x})\text{O}]_m [(\text{Ti}_y\text{Zr}_{1-y-z}\text{Hf}_z)\text{O}_2]$ で示される組成の誘電体酸化物を含む主成分と、

Mn酸化物および／またはAl酸化物を含む第1副成分と、

ガラス成分とを少なくとも含む誘電体磁器組成物であって、

前記主成分に含まれる式中の組成モル比を示す記号m、x、yおよびzが、

0.90 ≤ m ≤ 1.04、好ましくは1.005 ≤ m ≤ 1.025、

0.5 ≤ x < 1、好ましくは0.6 ≤ x ≤ 0.9、

0.01 ≤ y ≤ 0.10、好ましくは0.02 ≤ y ≤ 0.07、

0 < z ≤ 0.20、好ましくは0 < z ≤ 0.10の関係にあることを特徴とする。

【0013】

本発明に係る誘電体磁器組成物は、基本的には、前記特許文献1と略同一の組成を有しているため、特許文献1と同様に、1300°C以下で焼結が可能であり、静電容量の温度係数が小さく、かつ-15～+150 ppm/°Cの範囲で任意に制御可能で、25°Cでの絶縁抵抗が $1 \times 10^{13} \Omega$ 以上で、比誘電率、誘電正接(tan δ)の周波数依存性が少なく、絶縁体層を薄くしても絶縁抵抗の加速寿命時間が長く、高信頼性の非還元性誘電体磁器組成物を実現することができる。

【0014】

特に、本発明では、前記特許文献1と異なり、主成分中にHfを添加してあるため、Hfを添加していない組成物に比較して、焼結時の収縮曲線のカーブが緩やかになり、内部電極との同時焼成に際して、クラックやデラミネーションが発生し難くなる。また、主成分中にHfを添加してあるため、Hfを添加していない組成物に比較して、結晶粒の成長を抑制し、細かく均一な結晶を実現すること

ができる。これらは、本発明者の実験により明らかになった。

【0015】

その結果、本発明によれば、クラック、デラミネーション、あるいは不均一な結晶による界面の不均一により生じる絶縁抵抗のばらつきを抑制することができる。

【0016】

なお、本発明において、主成分の組成式中の x の値が小さすぎると、静電容量および $\tan \delta$ の周波数依存性が大きくなる傾向にあり、大きすぎると、焼結性が低下する傾向にある。

【0017】

また、組成式中の y の値が小さすぎると、焼結性が低下する傾向にあり、大きすぎると、静電容量および $\tan \delta$ の周波数依存性が大きくなる傾向にある。

【0018】

さらに、組成式中の z の値が小さすぎると、静電容量および $\tan \delta$ の周波数依存性が大きくなる傾向にあり、大きすぎると、焼結性が低下する傾向にある。

【0019】

さらに、組成式中の m の値が小さすぎると、静電容量および $\tan \delta$ の周波数依存性が大きくなる傾向にあり、大きすぎると、1300°C以下の焼成温度では焼成し難くなる傾向にある。

【0020】

好ましくは、前記主成分100mol%に対して、前記Mn酸化物をMnOに換算して0.2~5mol%、さらに好ましくは0.2~3mol%、前記Al酸化物をAl₂O₃に換算して0.1~10mol%、さらに好ましくは0.1~5mol%含む。

【0021】

Mn酸化物は、耐還元性付与剤および焼結助剤として添加される。その添加量が少なすぎると、焼結性が低下し、多すぎると誘電率および静電容量の温度係数の周波数依存性が大きくなると共に、 $\tan \delta$ の周波数依存性が大きくなつくる傾向にある。

【0022】

また、A1酸化物の添加量が添加量が少なすぎると、絶縁抵抗および焼結性が低下し、多すぎると比誘電率が低下してくる傾向にある。

【0023】

好ましくは、前記ガラス成分が、 $[(Ba_vCa_{1-v})O]_wSiO_2$ (珪酸バリウム／カルシウム) であり、前記ガラス成分の組成式中の v、w がそれぞれ、 $0 \leq v \leq 1$ 、 $0.5 \leq w \leq 4.0$ の範囲にあり、前記ガラス成分が、前記主成分 100 mol% に対して、 $0.5 \sim 1.5$ mol%、さらに好ましくは $0.1 \sim 5$ mol% 含有する。さらに好ましくは、前記ガラス成分の組成式中の v、w は、 $0.5 \leq v \leq 1$ 、 $0.55 \leq w \leq 3.0$ の範囲である。

【0024】

前記ガラス成分の組成式中の v の値が小さすぎると、誘電体層を $5 \mu m$ 以下と薄層化したときに、IR 加速寿命が短くなってくる傾向にあり、v の値が大きすぎると、焼結性が低下する傾向にある。

【0025】

ガラス成分は、焼結助剤として添加される。このガラス成分の添加量が少なすぎると、焼結性が低下する傾向にあり、多すぎると、焼結性を阻害する傾向にある。

【0026】

好ましくは、Sc および Y を含む希土類元素 (La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb および Lu) のうちの少なくとも 1 つを、前記主成分 100 モル% に対して、 $0.02 \sim 1.5$ mol%、さらに好ましくは $0.10 \sim 1.0$ mol% 含む。

【0027】

好ましくは、Nb、Mo、Ta、W および Mg の内の少なくとも 1 つを、前記主成分 100 モル% に対して、 $0.02 \sim 1.5$ mol%、さらに好ましくは $0.10 \sim 1.0$ mol% 含む。これらの元素は、前記の希土類元素と組み合わせて誘電体磁器組成物中に含有させても良い。その場合には、合計の含有量が、前記主成分 100 モル% に対して、 $0.02 \sim 1.5$ mol%、さらに好ましくは

0. 10~1. 0 mol%であることが好ましい。

【0028】

これらの元素（希土類元素含む）の酸化物を添加することにより、静電容量の温度係数および $\tan \delta$ の周波数依存性を抑制することができる。これらの酸化物の添加量が少なすぎると、静電容量の温度係数および $\tan \delta$ の周波数依存性の抑制効果が得難くなる傾向にあり、添加量が多すぎると、焼結温度が高くなる傾向にある。

【0029】

本発明に係る誘電体磁器組成物の製造方法は、
上記のいずれかに記載の誘電体磁器組成物を製造する方法であって、
前記誘電体磁器組成物の原料を準備する工程と、
前記原料（原料形態：酸化物、炭酸化物、液相合成粉等）を混合する工程と、
乾式合成法を用いて、前記混合された原料を一括に仮焼きして固相反応させ、
仮焼物を得る工程と、
前記仮焼物を本焼成し、前記誘電体磁器組成物を得る工程とを有する。

【0030】

好ましくは、前記原料を混合する工程では、主成分、ガラス成分および副成分からなる混合物の平均粒径が 1. 0 μm 以下まで高分散混合することが望ましい。
。

【0031】

本発明の方法では、前記主成分に対するガラス成分および副成分の固溶を均一に促進することになり、本焼成での反応性が緩慢となり、急激な粒成長を抑制できる。これにより、結晶粒径が均一で細かく、1300°C以下の焼成温度で十分焼結するため、薄層化対応が可能となる。また、本発明の方法では、本焼成時における熱収縮時に、内部電極との応力が緩和されるため、クラック不良が低減する。

【0032】

好ましくは、前記仮焼物をバインダと混合して誘電体ペーストを準備し、この誘電体ペーストを本焼成し、その本焼成するための温度が1300°C以下であ

る。

【0033】

好ましくは、前記仮焼物を本焼成した後に得られる誘電体磁器組成物における結晶の平均粒径が $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下、特に $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

【0034】

結晶の平均粒径が大きすぎると、たとえば積層セラミックコンデンサにおける誘電体層を $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下程度に薄くした場合、IR加速寿命時間が短くなり、信頼性が低下してくる傾向にある。

【0035】

本発明に係る誘電体磁器組成物は、上記に記載の方法により製造されることが好ましい。

【0036】

本発明に係る電子部品は、誘電体層を有する電子部品であって、前記誘電体層が、上記のいずれかに記載の誘電体磁器組成物で構成してある。

【0037】

好ましくは、本発明に係る電子部品は、内部電極と誘電体層とが交互に積層してある積層セラミックコンデンサなどの電子部品である。

【0038】

好ましくは、前記内部電極が少なくともニッケルなどの卑金属を含有する。

【0039】

好ましくは、前記誘電体層における結晶の平均粒径が $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

【0040】

本発明に係る電子部品の製造方法は、前記内部電極と誘電体層とを同時に 1300°C 以下で本焼成することを特徴とする。

【0041】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を、図面に示す実施形態に基づき説明する。

図1は本発明の一実施形態に係る積層セラミックコンデンサの断面図、

図2 (A) はHf無添加の誘電体磁器組成物を用いたコンデンサの要部拡大写真、図2 (B) はHf添加の誘電体磁器組成物を用いたコンデンサの要部拡大写真。

図3はHf添加およびHf無添加の誘電体磁器組成物における本焼成時の熱収縮率 (TMA) 曲線を示すグラフ、

図4 (A) は液相法で得られる誘電体磁器組成物における $\tan \delta$ の温度依存性を示すグラフ、図4 (B) は本発明の実施例に係る固相法で得られる誘電体磁器組成物における $\tan \delta$ の温度依存性を示すグラフである。

【0042】

積層セラミックコンデンサ

図1に示すように、本発明の一実施形態に係る電子部品としての積層セラミックコンデンサ1は、誘電体層2と内部電極層3とが交互に積層された構成のコンデンサ素子本体10を有する。このコンデンサ素子本体10の両端部には、素子本体10の内部で交互に配置された内部電極層3と各々導通する一対の外部電極4が形成してある。コンデンサ素子本体10の形状に特に制限はないが、通常、直方体状とされる。また、その寸法にも特に制限はなく、用途に応じて適当な寸法とすればよいが、通常、(0.6~5.6mm) × (0.3~5.0mm) × (0.3~1.9mm) 程度である。

【0043】

内部電極層3は、各端面がコンデンサ素子本体10の対向する2端部の表面に交互に露出するように積層してある。一対の外部電極4は、コンデンサ素子本体10の両端部に形成され、交互に配置された内部電極層3の露出端面に接続されて、コンデンサ回路を構成する。

【0044】

誘電体層2

誘電体層2は、本発明の誘電体磁器組成物を含有する。

本発明の誘電体磁器組成物は、

$[(\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x})\text{O}]_m [(\text{Ti}_y\text{Zr}_{1-y-z}\text{Hf}_z)\text{O}_2]$ で示される組成の誘電体酸化物を含む主成分と、

Mn酸化物および／またはAl酸化物を含む第1副成分と、ガラス成分とを少なくとも含む。

【0045】

前記主成分に含まれる式中の組成モル比を示す記号m、x、yおよびzは、

0.90≤m≤1.04、好ましくは1.005≤m≤1.025

0.5≤x<1、好ましくは0.6≤x≤0.9、

0.01≤y≤0.10、好ましくは0.02≤y≤0.07、

0<z≤0.20、好ましくは0<z≤0.10の関係にある。

【0046】

主成分の組成式中のxの値が小さすぎると、静電容量およびtanδの周波数依存性が大きくなる傾向にあり、大きすぎると、焼結性が低下する傾向にある。

【0047】

また、組成式中のyの値が小さすぎると、焼結性が低下する傾向にあり、大きすぎると、静電容量およびtanδの周波数依存性が大きくなる傾向にある。

【0048】

さらに、組成式中のzの値が小さすぎると、静電容量およびtanδの周波数依存性が大きくなる傾向にあり、大きすぎると、焼結性が低下する傾向にある。

【0049】

さらに、組成式中のmの値が小さすぎると、静電容量およびtanδの周波数依存性が大きくなる傾向にあり、大きすぎると、1300°C以下の焼成温度では焼成し難くなる傾向にある。

【0050】

好ましくは、前記主成分100mol%に対して、Mn酸化物をMnOに換算して0.2~5mol%、さらに好ましくは0.2~3mol%、Al酸化物をAl₂O₃に換算して0.1~10mol%、さらに好ましくは0.1~5mol%含む。

【0051】

Mn酸化物は、耐還元性付与剤および焼結助剤として添加される。その添加量が少なすぎると、焼結性が低下し、多すぎると誘電率および静電容量の温度係数

の周波数依存性が大きくなると共に、 $\tan \delta$ の周波数依存性が大きくなってくる傾向にある。

【0052】

また、Al酸化物の添加量が添加量が少なすぎると、絶縁抵抗および焼結性が低下し、多すぎると比誘電率が低下してくる傾向にある。

【0053】

好ましくは、ガラス成分が、 $[(Ba_v Ca_{1-v})O]_w SiO_2$ (珪酸バリウム/カルシウム) であり、ガラス成分の組成式中のv、wがそれぞれ、 $0 \leq v \leq 1$ 、 $0.5 \leq w \leq 4.0$ の範囲にあり、前記ガラス成分が、前記主成分100mol%に対して、 $0.5 \sim 1.5$ mol%、さらに好ましくは $0.1 \sim 5$ mol%含有する。さらに好ましくは、ガラス成分の組成式中のv、wは、 $0.5 \leq v \leq 1$ 、 $0.55 \leq w \leq 3.0$ の範囲である。

【0054】

ガラス成分の組成式中のvの値が小さすぎると、誘電体層を $5 \mu m$ 以下と薄層化したときに、IR加速寿命が短くなってくる傾向にあり、vの値が大きすぎると、焼結性が低下する傾向にある。

【0055】

ガラス成分は、焼結助剤として添加される。このガラス成分の添加量が少なすぎると、焼結性が低下する傾向にあり、多すぎると、焼結性を阻害する傾向にある。

【0056】

好ましくは、ScおよびYを含む希土類元素 (La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLu) のうちの少なくとも1つを、主成分100モル%に対して、 $0.02 \sim 1.5$ mol%、さらに好ましくは $0.10 \sim 1.0$ mol%含む。

【0057】

好ましくは、Nb、Mo、Ta、WおよびMgの内の少なくとも1つを、主成分100モル%に対して、 $0.02 \sim 1.5$ mol%、さらに好ましくは $0.10 \sim 1.0$ mol%含む。これらの元素は、前記の希土類元素と組み合わせて誘

電体磁器組成物中に含有させても良い。その場合には、合計の含有量が、前記主成分100モル%に対して、0.02～1.5mol%、さらに好ましくは0.10～1.0mol%であることが好ましい。

【0058】

これらの元素（希土類元素含む）の酸化物を添加することにより、静電容量の温度係数およびtan δの周波数依存性を抑制することができる。これらの酸化物の添加量が少なすぎると、静電容量の温度係数およびtan δの周波数依存性の抑制効果が得難くなる傾向にあり、添加量が多すぎると、焼結温度が高くなる傾向にある。

【0059】

なお、図1に示す誘電体層2の積層数や厚み等の諸条件は、目的や用途に応じ適宜決定すればよい。また、誘電体層2は、結晶グレインと粒界相とで構成され、誘電体層2の結晶グレインの平均粒径は2μm以下であることが好ましい。この粒界相は、通常、誘電体材料あるいは内部電極材料を構成する材質の酸化物や、別途添加された材質の酸化物、さらには工程中に不純物として混入する材質の酸化物を成分とし、通常ガラスないしガラス質で構成されている。

【0060】

内部電極層3

内部電極層3に含有される導電材は、特に限定されないが、誘電体層2の構成材料が耐還元性を有するため、卑金属を用いることができる。導電材として用いる卑金属としては、NiまたはNi合金が好ましい。Ni合金としては、Mn, Cr, CoおよびAlから選択される1種以上の元素とNiとの合金が好ましく、合金中のNi含有量は95重量%以上であることが好ましい。なお、NiまたはNi合金中には、P, Fe, Mg等の各種微量成分が0.1重量%程度以下含まれていてもよい。

内部電極層の厚さは用途等に応じて適宜決定すればよいが、通常、0.5～5μm、特に1～2.5μm程度であることが好ましい。

【0061】

外部電極4

外部電極4に含有される導電材は、特に限定されないが、通常、CuやCu合金あるいはNiやNi合金等を用いる。なお、AgやAg-Pd合金等も、もちろん使用可能である。なお、本実施形態では、安価なNi、Cuや、これらの合金を用いる。外部電極の厚さは用途等に応じて適宜決定されればよいが、通常、10～50μm程度であることが好ましい。

【0062】

積層セラミックコンデンサの製造方法

本発明の誘電体磁器組成物を用いた積層セラミックコンデンサは、従来の積層セラミックコンデンサと同様に、ペーストを用いた通常の印刷法やシート法によりグリーンチップを作製し、これを焼成した後、外部電極を印刷または転写して焼成することにより製造される。以下、製造方法について具体的に説明する。

【0063】

まず、誘電体層用ペースト、内部電極用ペースト、外部電極用ペーストをそれぞれ製造する。

【0064】

誘電体層用ペースト

誘電体層用ペーストは、誘電体原料と有機ビヒクルとを混練した有機系の塗料であってもよく、水系の塗料であってもよい。

【0065】

誘電体原料には、前述した本発明に係る誘電体磁器組成物の組成に応じ、主成分と副成分（ガラス成分含む）とを構成する原料が用いられる。なお、原料形態は、特に限定されず、主成分および副成分を構成する酸化物および／または焼成により酸化物になる化合物が用いられ、それらの原料は、液相合成法により得られた粉体であっても良い。

【0066】

なお、焼成により酸化物になる化合物としては、例えば炭酸塩、硝酸塩、シウ酸塩、有機金属化合物等が例示される。もちろん、酸化物と、焼成により酸化物になる化合物とを併用してもよい。誘電体原料中の各化合物の含有量は、焼成後に上記した誘電体磁器組成物の組成となるように決定すればよい。これらの原

料粉末は、本実施形態では、平均粒子径0.0005～1.5μm程度のものが用いられる。

【0067】

有機ビヒクルとは、バインダを有機溶剤中に溶解したものであり、有機ビヒクルに用いられるバインダは、特に限定されず、エチルセルロース、ポリビニルブチラール等の通常の各種バインダから適宜選択すればよい。また、このとき用いられる有機溶剤も特に限定されず、印刷法やシート法等利用する方法に応じてテルピネオール、ブチルカルビトール、アセトン、トルエン等の有機溶剤から適宜選択すればよい。

【0068】

また、水溶系塗料とは、水に水溶性バインダ、分散剤等を溶解させたものであり、水溶系バインダは、特に限定されず、ポリビニルアルコール、セルロース、水溶性アクリル樹脂、エマルジョン等から適宜選択すればよい。

【0069】

本実施形態では、主成分（母材）と副成分（添加材）とを液相法でビヒクルと混合してペースト一括調合するのではなく、固相法を採用している。すなわち、主成分原料と副成分原料とを高分散混合した後、乾燥させ、その後に一括仮焼し、その後に、ビヒクルと混合してペースト調合している。

【0070】

主成分原料と副成分原料との高分散混合は、たとえば主成分原料と副成分原料とに媒体として水を加え、16～40時間ボールミルなどで混合することにより行う。仮焼の条件は、特に限定されないが、たとえば1100°C～1300°Cで2～4時間の条件である。仮焼後には、仮焼物はボールミルなどで湿式粉碎されて乾燥される。その後にペースト調合される。

【0071】

内部電極用ペースト、外部電極用ペースト

内部電極用ペーストは、上述した各種導電性金属や合金からなる導電材料あるいは焼成後に上述した導電材料となる各種酸化物、有機金属化合物、レジネート等と、上述した有機ビヒクルとを混練して調製される。また、外部電極用ペースト

トも、この内部電極用ペーストと同様にして調製される。

【0072】

上述した各ペーストの有機ビヒクルの含有量は、特に限定されず、通常の含有量、たとえば、バインダは1～5重量%程度、溶剤は10～50重量%程度とすればよい。また、各ペースト中には必要に応じて各種分散剤、可塑剤、誘電体、絶縁体等から選択される添加物が含有されても良い。

【0073】

印刷法を用いる場合は、誘電体ペーストおよび内部電極用ペーストをポリエチレンテレフタレート等の基板上に積層印刷し、所定形状に切断したのち基板から剥離することでグリーンチップとする。これに対して、シート法を用いる場合は、誘電体ペーストを用いてグリーンシートを形成し、この上に内部電極ペーストを印刷したのちこれらを積層してグリーンチップとする。

【0074】

次に、このグリーンチップを脱バインダ処理および焼成する。

【0075】

脱バインダ処理

脱バインダ処理は、通常の条件で行えばよいが、特に内部電極層の導電材としてNiやNi合金等の卑金属を用いる場合には、空気雰囲気において、昇温速度を5～300°C／時間、より好ましくは10～100°C／時間、保持温度を180～400°C、より好ましくは200～300°C、温度保持時間を0.5～24時間、より好ましくは5～20時間とする。

【0076】

本焼成

グリーンチップの焼成雰囲気は、内部電極層用ペースト中の導電材の種類に応じて適宜決定すればよいが、導電材としてNiやNi合金等の卑金属を用いる場合には、還元雰囲気とすることが好ましく、焼成雰囲気の酸素分圧を、好ましくは10⁻¹⁰～10⁻³Paとし、より好ましくは10⁻⁷～10⁻³Pa (10⁻⁵～10⁻¹²atm)とする。焼成時の酸素分圧が低すぎると内部電極の導電材が異常焼結を起こして途切れてしまう傾向にあり、酸素分圧が高す

ぎると内部電極が酸化される傾向にある。

【0077】

本焼成の保持温度は、1300°C以下、好ましくは1000～1300°C、より好ましくは1200～1300°Cである。保持温度が低すぎると緻密化が不充分となる傾向にあり、保持温度が高すぎると内部電極の異常焼結による電極の途切れまたは内部電極材質の拡散により容量温度特性が悪化する傾向にある。

【0078】

これ以外の焼成条件としては、昇温速度を50～500°C/時間、より好ましくは200～300°C/時間、温度保持時間を0.5～8時間、より好ましくは1～3時間、冷却速度を50～500°C/時間、より好ましくは200～300°C/時間とし、焼成雰囲気は還元性雰囲気とすることが望ましく、雰囲気ガスとしてはたとえば、窒素ガスと水素ガスとの混合ガスを加湿して用いることが望ましい。

【0079】

還元性雰囲気で焼成した場合は、コンデンサチップの焼結体にアニール（熱処理）を施すことが望ましい。

【0080】

アニール（熱処理）

アニールは誘電体層を再酸化するための処理であり、これにより絶縁抵抗を増加させることができる。アニール雰囲気の酸素分圧は、好ましくは10⁻⁴Pa以上、より好ましくは1～10⁻³Pa (10⁻⁵～10⁻⁸atm) である。酸素分圧が低すぎると誘電体層2の再酸化が困難となる傾向にあり、酸素分圧が高すぎると内部電極層3が酸化される傾向にある。

【0081】

アニールの際の保持温度は、1150°C以下、より好ましくは500～1100°Cである。保持温度が低すぎると誘電体層の再酸化が不充分となって絶縁抵抗が悪化し、その加速寿命も短くなる傾向がある。また、保持温度が高すぎると内部電極が酸化されて容量が低下するだけでなく、誘電体素地と反応してしま

い、容量温度特性、絶縁抵抗およびその加速寿命が悪化する傾向がある。なお、アニールは昇温行程および降温行程のみから構成することもできる。この場合には、温度保持時間はゼロであり、保持温度は最高温度と同義である。

【0082】

これ以外のアニール条件としては、温度保持時間を0～20時間、より好ましくは6～10時間、冷却速度を50～500°C／時間、より好ましくは100～300°C／時間とし、アニールの雰囲気ガスとしては、たとえば、窒素ガスを加湿して用いることが望ましい。

【0083】

なお、上述した焼成と同様に、前記脱バインダ処理およびアニール工程において、窒素ガスや混合ガスを加湿するためには、たとえばウェッター等を用いることができ、この場合の水温は5～75°Cとすることが望ましい。

【0084】

また、これら脱バインダ処理、焼成およびアニールは連続して行っても互いに独立して行っても良い。これらを連続して行う場合には、脱バインダ処理の冷却することなく雰囲気を変更し、続いて焼成の際の保持温度まで昇温して焼成を行い、続いて冷却してアニールの保持温度に達したら雰囲気を変更してアニール処理を行うことがより好ましい。一方、これらを独立して行う場合には、焼成に関しては脱バインダ処理時の保持温度まで窒素ガスあるいは加湿した窒素ガス雰囲気下で昇温したのち、雰囲気を変更してさらに昇温を続けることが好ましく、アニールの保持温度まで冷却したのちは、再び窒素ガスまたは加湿した窒素ガス雰囲気に変更して冷却を続けることが好ましい。また、アニールに関しては窒素ガス雰囲気下で保持温度まで昇温したのち雰囲気を変更しても良く、アニールの全工程を加湿した窒素ガス雰囲気としても良い。

【0085】

以上のようにして得られたコンデンサ焼成体に、たとえば、バレル研磨やサンドブラストにより端面研磨を施し、外部電極用ペーストを印刷または転写して焼成し、外部電極4を形成する。外部電極用ペーストの焼成条件は、たとえば、加湿した窒素ガスと水素ガスとの混合ガス中で600～800°Cにて10分～1

時間程度とすることが好ましい。そして、必要に応じて外部電極4の表面にメッキ等により被覆層（パッド層）を形成する。

【0086】

このようにして製造された本実施形態のセラミックコンデンサ1は、はんだ付け等によってプリント基板上に実装され、各種電子機器に用いられる。

【0087】

なお、本発明は、上述した実施形態に限定されるものではなく、本発明の範囲内で種々に改変することができる。

【0088】

たとえば、上述した実施形態では、本発明に係る電子部品として積層セラミックコンデンサを例示したが、本発明に係る電子部品としては、積層セラミックコンデンサに限定されず、上記組成の誘電体磁器組成物で構成してある誘電体層を有するものであれば何でも良い。

【0089】

【実施例】

次に、本発明の実施の形態をより具体化した実施例を挙げ、本発明をさらに詳細に説明する。但し、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。

【0090】

実施例1

まず、誘電体材料を作製するための出発原料として、それぞれ平均粒径0.1～1.5 μ mの主成分原料（SrCO₃、CaCO₃、TiO₂、ZrO₂、HfO₂）および副成分原料（ガラス成分含む）を用意した。副成分の原料には、炭酸塩（MnCO₃、BaCO₃）または酸化物（Al₂O₃、SiO₂、Y₂O₃など）を用いた。

【0091】

これらの原料を、焼成後の組成が下記の表1に示す組成となるように秤量した後、この原料に媒体として水を加えて16～40時間ポールミルで混合し、高分散混合を行った。その後に、この混合物を乾燥させ、その乾燥物を、1100°

C～1300°Cおよび2～4時間の条件で仮焼した。その後に、得られた仮焼物をボールミルで湿式粉碎して乾燥させた。

【0092】

このようにして得られた乾燥後の誘電体原料100重量部と、アクリル樹脂4.8重量部と、塩化メチレン40重量部と、酢酸エチル20重量部と、ミネラルスピリット6重量部と、アセトン4重量部とをボールミルで混合してペースト化し、誘電体層用ペーストを得た。

【0093】

次いで、Ni粒子100重量部と、有機ビヒクル（エチルセルロース8重量部をブチルカルビトール92重量部に溶解したもの）40重量部と、ブチルカルビトール10重量部とを3本ロールにより混練してペースト化し、内部電極層用ペーストを得た。

【0094】

次いで、Cu粒子100重量部と、有機ビヒクル（エチルセルロース樹脂8重量部をブチルカルビトール92重量部に溶解したもの）35重量部およびブチルカルビトール7重量部とを混練してペースト化し、外部電極用ペーストを得た。

【0095】

次いで、上記誘電体層用ペーストを用いてPETフィルム上に、厚さ7μmのグリーンシートを形成し、この上に内部電極層用ペーストを印刷したのち、PETフィルムからグリーンシートを剥離した。次いで、これらのグリーンシートと保護用グリーンシート（内部電極層用ペーストを印刷しないもの）とを積層、圧着してグリーンチップを得た。内部電極を有するシートの積層数は4層とした。

【0096】

次いで、グリーンチップを所定サイズに切断し、脱バインダ処理、焼成およびアニール（熱処理）を行って、積層セラミック焼成体を得た。脱バインダ処理は、昇温時間15°C/時間、保持温度280°C、保持時間8時間、空気雰囲気の条件で行った。また、焼成は、昇温速度200°C/時間、保持温度1280°C、保持時間2時間、冷却速度300°C/時間、加湿したN₂ + H₂混合ガス雰囲気（酸素分圧は2×10-7～5×10-3Pa内に調節）の条件で

行った。アニールは、保持温度900°C、温度保持時間9時間、冷却速度30°C/時間、加湿したN₂ガス雰囲気（酸素分圧は3.54×10-2Pa）の条件で行った。なお、焼成およびアニールの際の雰囲気ガスの加湿には、水温を35°Cとしたウェッターを用いた。

【0097】

次いで、積層セラミック焼成体の端面をサンドブラストにて研磨したのち、外部電極用ペーストを端面に転写し、加湿したN₂+H₂雰囲気中において、800°Cにて10分間焼成して外部電極を形成し、図1に示す構成の積層セラミックコンデンサのサンプルを得た。

【0098】

このようにして得られた各サンプルのサイズは、3.2mm×1.6mm×0.6mmであり、内部電極層に挟まれた誘電体層の数は4、その厚さは7μmであり、内部電極層の厚さは2μmであった。各サンプルについて下記特性の評価を行った。

【0099】

比誘電率（ε_r）、絶縁抵抗（IR）

コンデンサのサンプルに対し、基準温度25°CでデジタルLCRメータ（YHP社製4274A）にて、周波数1kHz、入力信号レベル（測定電圧）1Vrmsの条件下で、静電容量を測定した。そして、得られた静電容量と、コンデンササンプルの電極寸法および電極間距離とから、比誘電率（単位なし）を算出した。

その後、絶縁抵抗計（アドバンテスト社製R8340A）を用いて、25°CにおいてDC50Vを、コンデンササンプルに60秒間印加した後の絶縁抵抗IRを測定した。結果を表2に示す。

静電容量の温度特性

コンデンサのサンプルに対し、LCRメータを用いて、1kHz、1Vの電圧での静電容量を測定し、基準温度を20°Cとしたとき、25~125°Cの温度範囲内で、温度に対する静電容量変化率が-150~+150ppm/°Cを満足するかどうかを調べ、結果を表2に示す。

容量変化率 $\Delta C_{125}/C_{25}$ (ppm/ $^{\circ}$ C) は、下記式1により算出した。

【0100】

$\Delta C_{125}/C_{25} = \{ (C_{125} - C_{25}) / C_{25} \} \times (1 / (125 - 25))$ …式1。ただし、式1中、C₁₂₅は125 $^{\circ}$ Cにおける静電容量、C₂₅は25 $^{\circ}$ Cにおける静電容量を表す。

【0101】

高温負荷寿命（絶縁抵抗の加速寿命）

コンデンサのサンプルに対し、200 $^{\circ}$ Cで70V/ μ mの直流電圧の印加状態に保持し、抵抗 (IR) が $2 \times 10^5 \Omega$ になるまでの時間を、高温負荷寿命として測定した。この高温負荷寿命は、10個のコンデンササンプルについて行い、平均寿命時間を測定することにより評価した。結果を表2に示す。

結晶平均粒径

コンデンササンプルを切断し、その断面の拡大写真を撮り、誘電体層を構成する結晶グレインの平均粒径を求めた。結果を表2に示す。なお、表1および表2に示す試料番号3に対応する実施例のコンデンササンプルの拡大断面写真を図2 (B) に示し、試料番号10に対応する比較例のコンデンササンプルの拡大断面写真を図2 (A) に示す。

【0102】

絶縁抵抗不良率

同じ組成の1000個のコンデンササンプルに対して、前記の絶縁抵抗の測定方法により絶縁抵抗を測定し、 1010Ω 以下となるものを不良であるとし、その不良品の%割合を求めた。

【0103】

【表1】

試料番号	主成分			副成分1			副成分2		
	[(Gax Sr _{1-x}) _{0.9} [(Tiy Zr _{1-y} Hf _y) _{0.02}]			主成分100mol%に対するガラス成分			主成分100mol%に対するガラス成分		
	X	1-x	Y	1-y-z	Z	1-y	V	1-y	W
※1	0.4	0.6	0.05	0.9	0.05	1	1	0.5	0.5
2	0.5	0.5	0.05	0.9	0.05	1	1	0.5	0.5
3	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	1	0.5	0.5
4	0.9	0.1	0.05	0.9	0.05	1	1	0.5	0.5
※5	1.0	0.0	0.05	0.9	0.05	1	1	0.5	0.5
※6	0.7	0.3	0	0.95	0.05	1	1	0.5	0.5
7	0.7	0.3	0.01	0.94	0.05	1	1	0.5	0.5
8	0.7	0.3	0.1	0.85	0.05	1	1	0.5	0.5
※9	0.7	0.3	0.11	0.84	0.05	1	1	0.5	0.5
※10	0.7	0.3	0.06	0.95	0.00	1	1	0.5	0.5
11	0.7	0.3	0.05	0.94	0.01	1	1	0.5	0.5
12	0.7	0.3	0.05	0.75	0.20	1	1	0.5	0.5
※13	0.7	0.3	0.05	0.73	0.22	1	1	0.5	0.5
※14	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	0.8	1	0.5	0.5
15	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	0.9	1	0.5	0.5
16	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1.04	1	0.5	0.5
※17	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1.05	1	0.5	0.5
※18	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	0.1	0.5	0.5
19	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	0.2	0.5	0.5
20	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	5	0.5	0.5
※21	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	6	0.5	0.5
※22	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	1	0.05	0.5
23	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	1	0.1	0.5
24	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	10	0.5	0.5
※25	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	11	0.5	0.5

【0104】

【表2】

試料番号	電気特性					
	誘電率 ϵ	絶縁抵抗 IR (Ω)	容量変化率 $\Delta C/C$ (ppm/°C)	加速寿命 (h)	結晶平均粒径 (μm)	注) 絶縁抵抗不良率 (%)
※1	33	2×10^{13}	+45	250	1.7	0.0
2	35	9×10^{13}	+3	260	1.5	0.0
3	38	9×10^{13}	+3	280	1.5	0.0
4	36	9×10^{13}	+6	265	1.5	0.0
※5	14	2×10^9	+3	20	0.9	—
※6	16	3×10^9	+3	19	0.9	—
7	35	3×10^{13}	+8	275	1.4	0.0
8	36	5×10^{13}	+10	270	1.6	0.0
※9	40	3×10^{13}	+44	250	0.9	0.0
※10	35	3×10^{13}	+41	30	0.9	2.0
11	36	9×10^{13}	+5	265	1.4	0.0
12	36	6×10^{13}	+7	270	1.5	0.0
※13	15	2×10^9	+3	25	0.9	—
※14	39	3×10^{13}	+50	235	1	0.0
15	38	9×10^{13}	+5	270	1.4	0.0
16	35	9×10^{13}	+5	265	1.5	0.0
※17	15	5×10^9	+3	25	0.9	—
※18	33	7×10^9	+9	10	1.3	—
19	38	9×10^{13}	+5	280	1.6	0.0
20	36	5×10^{13}	+5	280	1.6	0.0
※21	36	8×10^{13}	+50	20	1.5	0.0
※22	33	9×10^9	+9	10	1.3	—
23	37	9×10^{13}	+3	270	1.5	0.0
24	38	8×10^{13}	+9	270	1.4	0.0
※25	20	8×10^{13}	+4	260	0.9	0.0

※範囲外を示す

注) 絶縁抵抗不良率は、n=1000[Ω]、 10^{10} 以下を不良とする

なお、表1および2において、試料番号の数字に*を付けてあるものが、本発明の好ましい組成範囲を外れている試料番号を示す。他の表でも同様である。

【0105】

評価1

表1および表2に示すように、試料番号1～5を比較することで、 $[(C_{ax} Sr_{1-x})O]_m [(Ti_y Zr_{1-y} - z)Hf_z O_2]$ で示される組成の誘電体酸化物を含む主成分において、 $0.5 \leq x < 1$ 、好ましくは $0.6 \leq x \leq 0.9$ の場合に、誘電率および絶縁抵抗が大きく、容量変化率が小さく、加速寿命が長く、結晶平均粒径が小さく、絶縁抵抗不良率が少ないことが確認できた。

【0106】

また、表1および表2に示すように、試料番号6～9を比較することで、 $[($

$[Ca_xSr_{1-x})O]_m [Ti_yZr_{1-y-z}Hf_z)O_2]$ で示される組成の誘電体酸化物を含む主成分において、 $0.01 \leq y \leq 0.10$ 、好ましくは $0.02 \leq y \leq 0.07$ の場合に、誘電率および絶縁抵抗が大きく、容量変化率が小さく、加速寿命が長く、絶縁抵抗不良率が少ないことが確認できた。

【0107】

また、表1および表2に示すように、試料番号10～13を比較することで、 $[Ca_xSr_{1-x})O]_m [Ti_yZr_{1-y-z}Hf_z)O_2]$ で示される組成の誘電体酸化物を含む主成分において、 $0 < z \leq 0.20$ 、好ましくは $0 < z \leq 0.10$ の場合に、誘電率および絶縁抵抗が大きく、容量変化率が小さく、加速寿命が長く、絶縁抵抗不良率が少ないことが確認できた。

【0108】

また、表1および表2に示すように、試料番号14～17を比較することで、 $[Ca_xSr_{1-x})O]_m [Ti_yZr_{1-y-z}Hf_z)O_2]$ で示される組成の誘電体酸化物を含む主成分において、 $0.90 \leq m \leq 1.04$ の場合に、誘電率および絶縁抵抗が大きく、容量変化率が小さく、加速寿命が長く、絶縁抵抗不良率が少ないことが確認できた。

【0109】

また、表1および表2に示すように、試料番号18～21を比較することで、主成分 $100\text{mol}\%$ に対して、Mn酸化物をMnOに換算して $0.2 \sim 5\text{mol}\%$ 、さらに好ましくは $0.2 \sim 3\text{mol}\%$ 含ませる場合に、誘電率および絶縁抵抗が大きく、容量変化率が小さく、加速寿命が長く、絶縁抵抗不良率が少ないことが確認できた。

【0110】

また、表1および表2に示すように、試料番号22～25を比較することで、主成分 $100\text{mol}\%$ に対して、Al酸化物をAl₂O₃に換算して $0.1 \sim 1.0\text{mol}\%$ 、さらに好ましくは $0.1 \sim 5\text{mol}\%$ 含ませる場合に、誘電率および絶縁抵抗が大きく、容量変化率が小さく、加速寿命が長く、絶縁抵抗不良率が少ないことが確認できた。

【0111】

さらに、表1および表2に示す試料番号3に対応する実施例のコンデンササンプルの拡大断面写真を示す図2（B）と、試料番号10に対応する比較例のコンデンササンプルの拡大断面写真を示す図2（A）とを比較して分かるように、主成分中にHfを添加することにより、平均結晶粒径が小さくなることが確認できた。

【0112】

また、表1および表2に示す試料番号3に対応する実施例のコンデンササンプルにおける図3に示す焼結時の収縮（TMA）曲線のカーブBと、試料番号10に対応する比較例のコンデンササンプルにおける図3に示す焼結時のTMA曲線のカーブAとを比較することで、次のことも判明した。すなわち、主成分中にHfを添加することで、Hfを添加していない組成物に比較して、焼結時の収縮曲線のカーブが緩やかになり、内部電極との同時焼成に際して、クラックやデラミネーションが発生し難くなる。また、主成分中にHfを添加することで、Hfを添加していない組成物に比較して、結晶粒の成長を抑制し、細かく均一な結晶を実現することができる。これは図2に示す結果とも合致している。

【0113】

その結果、本発明によれば、クラック、デラミネーション、あるいは不均一な結晶による界面の不均一により生じる絶縁抵抗のばらつきを抑制することができると考えられる。このことは、表1および表2に示す結果からも明らかである。

【0114】

実施例2

焼成後の組成が下記の表3に示す組成となるように秤量した以外は、実施例1と同様にしてコンデンササンプルを作製し、実施例1と同様な評価を行った。結果を表4に示す。

【0115】

【表3】

試料番号	主成分 [(Ca _x Sr _{1-x}) _{0.9} [(Ti _y Zr _{1-y} -z) Hf _z) _{0.02}] のモル比率	固成分1			主成分100molに対する ガラス成分 モル比率			ガラス成分 モル比率			副成分2 主成分100molに対する モル比率			
		x	1-x	y	1-y-z	z	Al ₂ O ₃	MnO	V	1-y	W	1	3	1
26	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	1	0.5	0	1	1	3	1	3
27	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	1	0.5	0.1	0.9	1	3	1	3
28	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	1	0.5	1	0	1	3	1	3
※29	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	1	0.5	0.5	0.5	0.4	3	1	3
30	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	1	0.5	0.5	0.5	0.5	3	1	3
31	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	1	0.5	0.5	0.5	0.5	3	1	3
※32	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	1	0.5	0.5	0.5	4	3	1	3
※33	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	1	0.5	0.5	0.5	4.1	3	1	3
34	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	1	0.5	0.5	0.5	1	0.4	1	0.4
35	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	1	0.5	0.5	0.5	1	0.5	1	0.5
※36	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	1	0.5	0.5	0.5	1	1.5	1	1.5
												16	1	16

【0116】

【表4】

試料番号	電気特性						注) 絶縁抵抗不良率(%)
	誘電率 ϵ	絶縁抵抗 I R (Ω)	容量変化率 $\Delta C/C (\mu\mu\mu/\text{°C})$	加速寿命 (h)	結晶平均粒径 (μm)		
26	37	9×10^{13}	+3	200	1.9		0.0
27	37	6×10^{13}	+5	250	1.7		0.0
28	37	5×10^{13}	+5	250	1.5		0.0
※29	15	6×10^9	+3	30	0.9		-
30	35	7×10^{12}	+7	245	1.6		0.0
31	33	2×10^{13}	+7	230	1.6		0.0
※32	21	6×10^9	+12	25	0.9		-
※33	10	1×10^9	+3	10	0.8		-
34	35	2×10^{13}	+10	240	1		0.0
35	37	5×10^{13}	+10	275	1.5		0.0
※36	18	5×10^9	+3	10	2		-

評価2

表3および表4に示すように、試料番号26～28を比較することで、主成分に添加することが好ましいガラス成分としての $[(\text{Ba}_v \text{Ca}_{1-v})_w \text{SiO}_2]$ において、 $0 \leq v \leq 1$ の範囲で、誘電率および絶縁抵抗が大きく、容量変化率が小さく、加速寿命が長く、絶縁抵抗不良率が少ないことが確認できた。

【0117】

また、表3および表4に示すように、試料番号29～32を比較することで、主成分に添加することが好ましいガラス成分としての $[(\text{Ba}_v \text{Ca}_{1-v})_w \text{SiO}_2]$ において、 $0.5 \leq w \leq 4.0$ の範囲で、誘電率および絶縁抵抗が大きく、容量変化率が小さく、加速寿命が長く、絶縁抵抗不良率が少ないことが確認できた。

【0118】

また、表3および表4に示すように、試料番号33～36を比較することで、ガラス成分が、主成分100mol%に対して、5～15mol%含有させる場合に、誘電率および絶縁抵抗が大きく、容量変化率が小さく、加速寿命が長く、絶縁抵抗不良率が少ないことが確認できた。

【0119】

実施例3

焼成後の組成が下記の表5に示す組成となるように秤量した以外は、実施例1と同様にしてコンデンササンプルを作製し、実施例1と同様な評価を行った。結果を表6に示す。

【0120】

【表5】

試料番号	主成分 [(Ca _x Sr _{1-x}) _{0.9}][Ti _y Zr _{1-y} - ₂ Hz] _{0.02}		副成分1 主成分100mol[1]に対する mol比 mol% Mn0		副成分2 主成分100mol[1]に対する mol比 mol% Al2O3 V		ガラス成分 [(BaCa _{1-y}) ₀] _w SiO ₂		添加量 mol% 添加物	副成分2 主成分100mol[1]に対する mol% 添加量
	x	y	1-x	v	1-y-z	2	1-y	v		
※37	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	0.5	0.5	0.4	1
38	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	0.5	0.5	0.4	1
39	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	0.5	0.5	0.4	1
40	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	0.5	0.5	0.4	1
※41	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	0.5	0.5	0.4	1
42	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	0.5	0.5	0.4	1
43	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	0.5	0.5	0.4	1
44	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	0.5	0.5	0.4	1
45	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	0.5	0.5	0.4	1
46	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	0.5	0.5	0.4	1
47	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	0.5	0.5	0.4	1
48	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	0.5	0.5	0.4	1
49	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	0.5	0.5	0.4	1
50	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	0.5	0.5	0.4	1
51	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	0.5	0.5	0.4	1
52	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	0.5	0.5	0.4	1
53	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	0.5	0.5	0.4	1
54	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	0.5	0.5	0.4	1
55	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	0.5	0.5	0.4	1
56	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	0.5	0.5	0.4	1
57	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	0.5	0.5	0.4	1
58	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	0.5	0.5	0.4	1
59	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	0.5	0.5	0.4	1
60	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	0.5	0.5	0.4	1
61	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	1	0.5	0.5	0.4	1

※範囲外を示す

【0121】

【表6】

試料番号	電気特性					
	誘電率 ϵ	絶縁抵抗 I R (Ω)	容量変化率 $\Delta C/C (\mu\mu\mu/\text{°C})$	加速寿命 (h)	結晶平均粒径 (μm)	注) 絶縁抵抗不良率 (%)
※37	18	4×10^9	+3	10	0.8	-
38	33	2×10^{13}	+10	220	0.9	0.0
39	38	9×10^{13}	+3	280	1.5	0.0
40	38	9×10^{13}	+3	230	0.9	0.0
※41	38	9×10^{13}	+45	240	1.5	0.0
42	38	9×10^{13}	+3	280	1.5	0.0
43	38	9×10^{13}	+3	280	1.5	0.0
44	38	9×10^{13}	+3	280	1.5	0.0
45	38	9×10^{13}	+3	280	1.5	0.0
46	38	9×10^{13}	+3	280	1.5	0.0
47	38	9×10^{13}	+3	280	1.5	0.0
48	38	9×10^{13}	+3	280	1.5	0.0
49	38	9×10^{13}	+3	280	1.5	0.0
50	38	9×10^{13}	+3	280	1.5	0.0
51	38	9×10^{13}	+3	280	1.5	0.0
52	38	9×10^{13}	+3	280	1.5	0.0
53	38	9×10^{13}	+3	280	1.5	0.0
54	38	9×10^{13}	+3	280	1.5	0.0
55	38	9×10^{13}	+3	280	1.5	0.0
56	38	9×10^{13}	+3	280	1.5	0.0
57	38	9×10^{13}	+3	280	1.5	0.0
58	38	9×10^{13}	+3	280	1.5	0.0
59	38	9×10^{13}	+3	280	1.5	0.0
60	38	9×10^{13}	+3	280	1.5	0.0
61	38	9×10^{13}	+3	280	1.5	0.0

評価3

表5および表6に示すように、試料番号37～41を比較することで、主成分100モル%に対して、Mgを0.02～1.5mol%、さらに好ましくは0.10～1.0mol%含ませる場合に、誘電率および絶縁抵抗が大きく、容量変化率が小さく、加速寿命が長く、絶縁抵抗不良率が少ないことが確認できた。

【0122】

また、表5および表6に示すように、試料番号37～61を比較することで、Mgの代わりに、Nb、Mo、TaおよびWの内の少なくとも1つ、あるいは、ScおよびYを含む希土類元素(La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLu)のうちの少なくとも1つを含ませた場合でも、Mgを含ませる場合と同等の効果が得られることが確認できた

【0123】

実施例4

焼成後の組成が下記の表7に示す組成となるように秤量した以外は、実施例1と同様にしてコンデンササンプルを作製し、実施例1と同様な評価を行った。結果を表8に示す。

【0124】

【表7】

試料番号	主成分 [(Ca _x Sr _{1-x}) _{0.9}][(Ti _y Zr _{1-y-z} Hf _z) _{0.2}]			副成分1 主成分100molに対する mol% MnO			副成分2 主成分100molに対する mol% 添加物		
	X	1-X	Y	1-Y-Z	Z	1-Y-Z	Y	1-Y	W
63	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	0.05	0.5	0.5	1
63	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	0.05	0.5	0.5	1
64	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	0.05	0.5	0.5	1
65	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	0.05	0.5	0.5	1
66	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	0.025	0.5	0.5	1
66	0.7	0.3	0.05	0.9	0.05	0.040	1	0.5	1

【0125】

【表8】

試料番号	電気特性					
	誘電率 ,	絶縁抵抗 I R (Ω)	容量変化率 △C/C (ppm/°C)	加速寿命 (h)	結晶平均粒径 (μm)	注) 絶縁抵抗不良率 (%)
62	38	9×10^{13}	+3	280	1.5	0.0
63	39	1×10^{14}	+2	290	1.1	0.0
64	42	3×10^{14}	+1	305	0.8	0.0
65	39	1×10^{14}	+2	290	1.1	0.0
66	38	9×10^{13}	+3	280	1.5	0.0

評価4

表7および表8に示すように、試料番号62～66を比較することで、 $[(C_{ax}Sr_{1-x})O]_m [(Ti_yZr_{1-y-z}Hf_z)O_2]$ で示される組成の誘電体酸化物を含む主成分において、特に、 $1.005 \leq m \leq 1.025$ の場合に、誘電率および絶縁抵抗がさらに大きく、容量変化率がさらに小さく、加速寿命がさらに長く、結晶平均粒径が小さく、絶縁抵抗不良率が少ないことが確認できた。

【0126】

実施例5

実施例1における試料番号3の組成において、表9に示すように、本焼成温度を $1120^{\circ}\text{C} \sim 1330^{\circ}\text{C}$ の範囲で変化させた以外は、実施例1と同様にしてコンデンササンプルを作製し、実施例1と同様な評価を行った。結果を表9に示す。なお、本実施例では、コンデンササンプルに対して、 140°C および 20Hz の条件で、LCRメータにより誘電損失($\tan\delta$)の測定も行った。また、コンデンサのサンプルについて、 $\tan\delta$ の温度依存性を測定した結果を図4(B)に示す。

【0127】

【表9】

試料番号	焼成温度 (°C)	誘電率 ϵ	絶縁抵抗 1R (Ω)	容量変化率 $\Delta C/C$ (ppm/°C)	加速寿命 (h)	結晶平均粒径 (μm)	注) 絶縁抵抗不良率 (%)	20Hz、140°Cでの tan δ
67	1220	33	2×10^{13}	+3	290	0.9	0.0	1.1
68	1260	36	9×10^{13}	+4	265	1.5	0.0	1.1
69	1300	45	1×10^{14}	+5	270	1.6	0.0	0.9
70	1330	52	1×10^{10}	+10	20	2.6	0.0	0.7

【0128】

【表10】

試料番号	焼成温度 T (°C)	誘電率 ε	絶縁抵抗 I.R. (Ω)	容量変化率 △C/C (ppm/°C)	加速寿命 (h)	結晶平均粒径 (μm)	(注)絶縁抵抗不良率 (%)	20Hz、140°Cでの t.a.n δ
71	1220	24	2×10^{11}	+18	150	0.9	0.0	2.4
72	1260	32	5×10^{12}	+10	210	1.8	0.0	2.2
73	1300	38	9×10^{13}	+3	9	3.2	10.0	2.0

参考例1

固相法ではなく、液相法により、誘電体ペーストを一括調合した以外は、実施例5における試料番号67～69と同じように、1120°C～1300°Cの焼成温度で本焼成した以外は、実施例5と同様にしてコンデンササンプルを作製し、実施例5と同様な評価を行った。結果を表10に示す。また、コンデンサのサンプルについて、 $\tan\delta$ の温度依存性を測定した結果を図4(A)に示す。

【0129】

評価5

表9に示すように、本実施例では、1300°C以下の焼成温度で十分焼結するため、薄層化対応が可能となることが確認できた。

【0130】

また、表9と表10とを比較、および図4(B)と図4(A)とを比較して分かるように、液相法ではなく、固相法により誘電体ペーストを作製することで、誘電率および絶縁抵抗を向上させ、容量変化率を低減し、加速寿命を向上させ、140°Cにおける $\tan\delta$ を低下させることができることが確認できた。

【0131】

参考例2

実施例1における試料番号10(Hf添加無し)の組成において、固相法ではなく、液相法により、誘電体ペーストを一括調合した以外は、実施例1における試料番号10と同様にしてコンデンササンプルを作製し、実施例1と同様な評価を行った。結果を表11に示す。なお、本実施例では、コンデンササンプルの誘電体層に対して、X線分析も行い、表11に示すように、誘電体層における各元素の分散性を示すCV値(変動係数)も測定した。

【0132】

CV値は、誘電体層における各元素のX線強度分布から標準偏差D(x)を求め、その標準偏差D(x)を、各元素のX線強度分布の期待値E(x)で割り算した値として定義される。このCV値が小さいほど、分散性が良好である。

【0133】

実施例6

実施例1における試料番号3(Hf添加有り)の組成のコンデンササンプルに

について、参考例2と同様にして、誘電体層における各元素の分散性を示すC V値（変動係数）を測定した。結果を表11に示す。

【0134】

【表11】

試料番号	物性						分散性 (CV値)						
	t	I.R (Ω)	容積抵抗 △C/C (ppm/°C)	加速寿命 (h)	積層平均粒径 (μm)	電線抵抗不均率 (%)	Ca	Sr	Ti	Zr	Ba	Mn	Al
74	35	3×10^{13}	+11	30	0.9	2.0	0.191	0.199	0.677	0.186	0.715	0.465	0.425
3	38	9×10^{13}	+3	280	1.5	0.0	0.145	0.151	0.402	0.177	0.302	0.219	0.351

【0135】

評価6

表11において、試料番号74と試料番号3とを比較して分かるように、主成分に対してHf添加（試料番号3）し、しかも液相法（試料番号74）ではなく、固相法（試料番号3）を採用することで、各元素（Ca, Sr, Ti, Zr, Ba, Si, Mn, Al）の分散性が向上することが確認できた。また、実施例である試料番号3では、絶縁抵抗および加速寿命が向上し、絶縁抵抗不良率が低減できることも確認できた。

【0136】

【発明の効果】

以上説明してきたように、本発明によれば、Ni等の卑金属を内部電極とする積層セラミックコンデンサなどの誘電体層として好適に用いられ、1300°C以下で焼結可能であり、静電容量の温度係数が小さく、かつ-15~-+150 ppm/°Cの範囲で任意に制御可能で、25°Cでの絶縁抵抗が1×10¹³ Ω以上で、比誘電率、誘電正接（tan δ）の周波数依存性が少なく、絶縁体層を薄くしても絶縁抵抗の加速寿命時間が長く、しかも絶縁抵抗の不良率が少ない高信頼性の非還元性誘電体磁器組成物を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は本発明の一実施形態に係る積層セラミックコンデンサの断面図である。

【図2】 図2（A）はHf無添加の誘電体磁器組成物を用いたコンデンサの要部拡大写真、図2（B）はHf添加の誘電体磁器組成物を用いたコンデンサの要部拡大写真である。

【図3】 図3はHf添加およびHf無添加の誘電体磁器組成物における本焼成時の熱収縮率（TMA）曲線を示すグラフである。

【図4】 図4（A）は液相法で得られる誘電体磁器組成物におけるtan δの温度依存性を示すグラフ、図4（B）は本発明の実施例に係る固相法で得られる誘電体磁器組成物におけるtan δの温度依存性を示すグラフである。

【符号の説明】

1 … 積層セラミックコンデンサ

10 … コンデンサ素子本体

2 … 誘電体層

3 … 内部電極層

4 … 外部電極

【書類名】 図面

【図1】

図 1

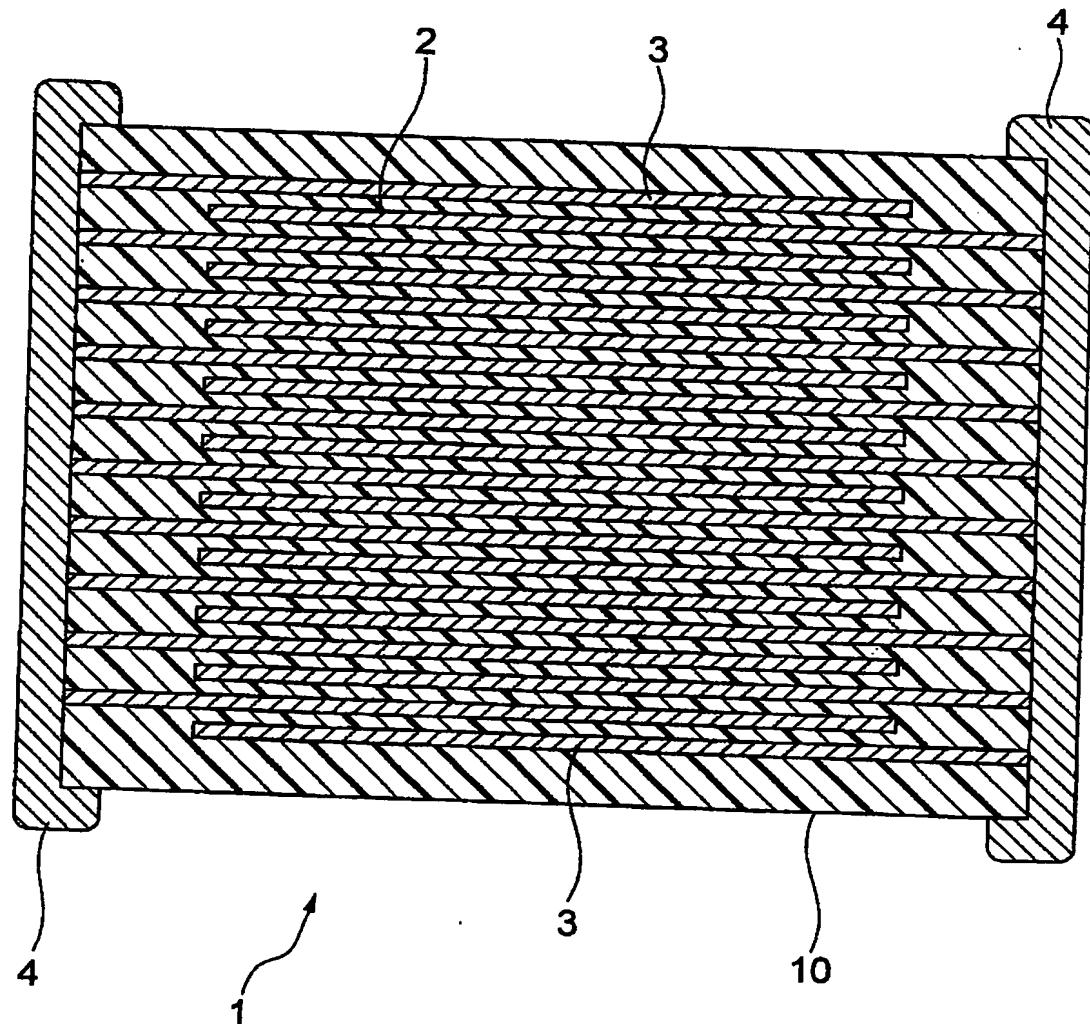


図2

(A) Hf [無添加



(B) Hf : 0.05 mol%



【図2】

平均粒径 = 3.2 μ m

平均粒径 = 1.5 μ m

【図3】

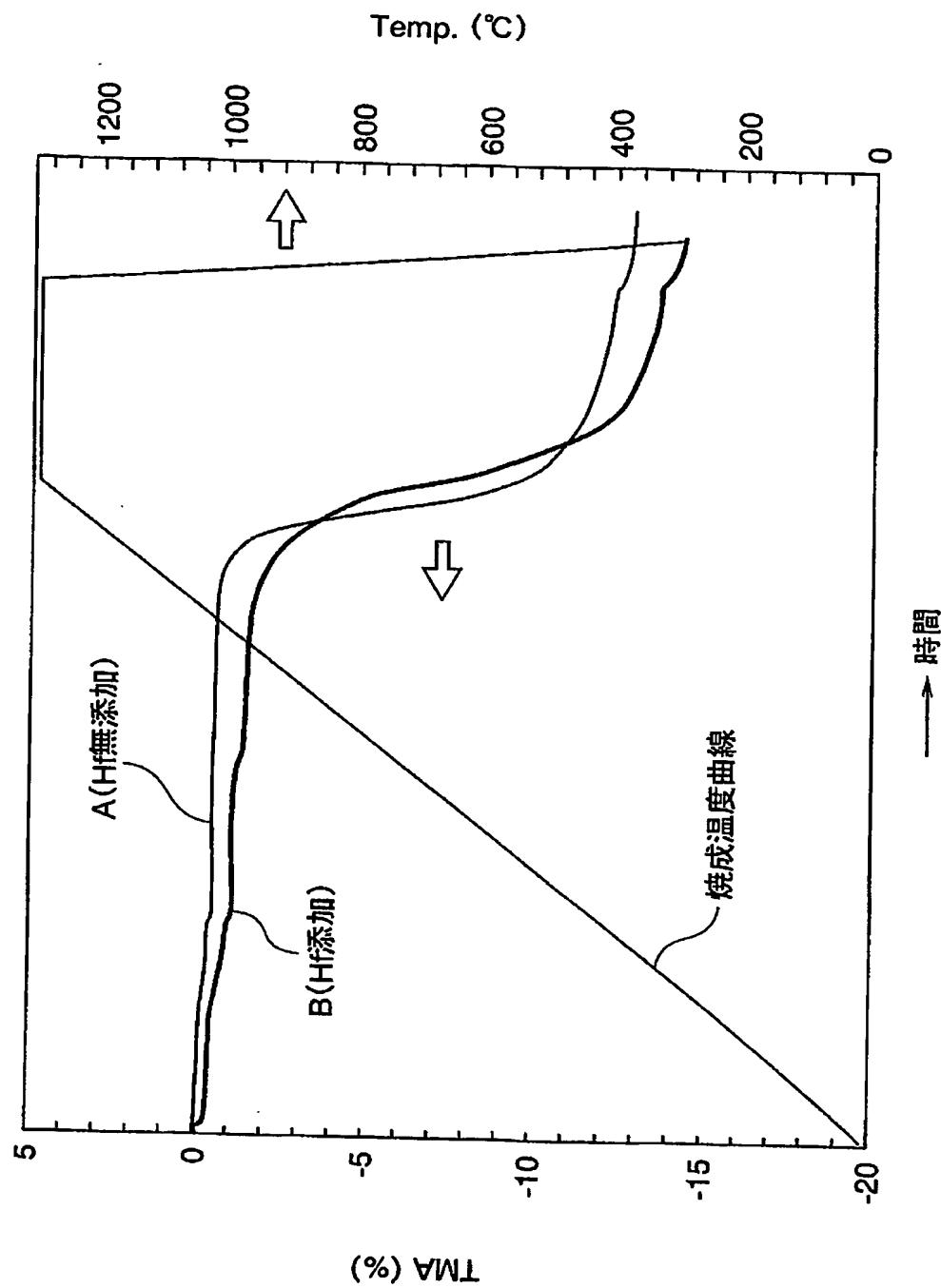
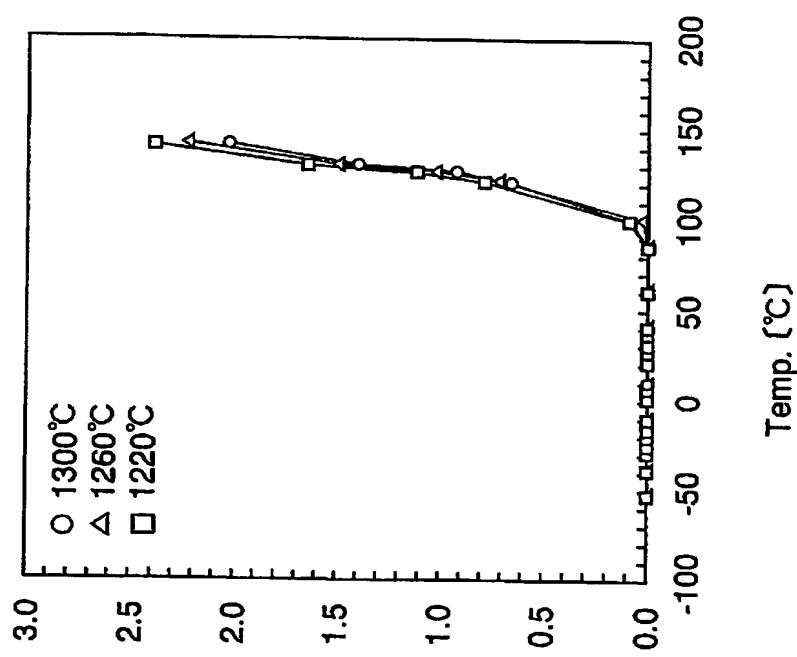


図 3

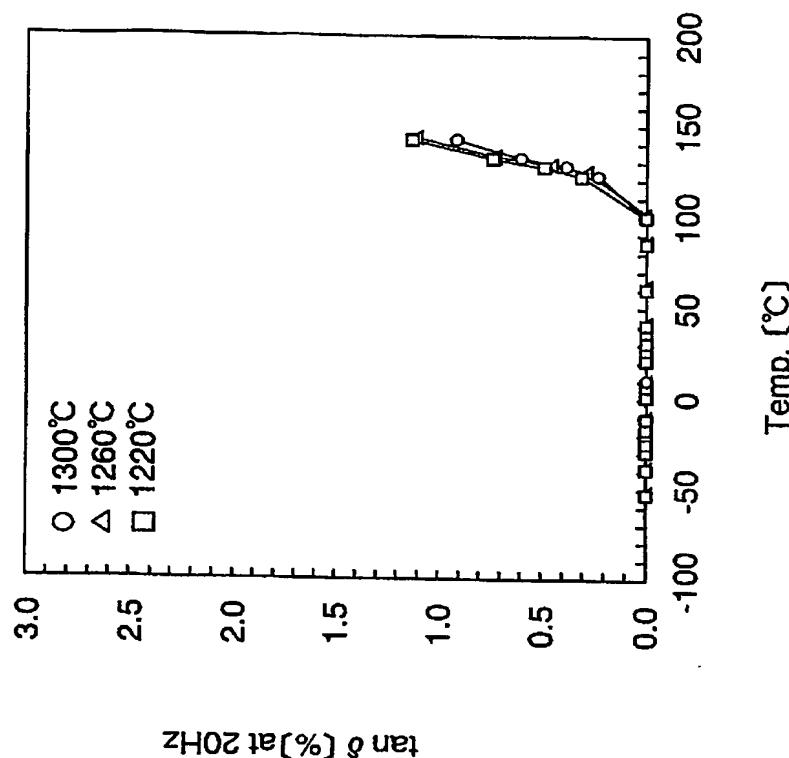
【図4】

図4

(A)



(B)



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 Ni等の卑金属を内部電極とする積層セラミックコンデンサなどの誘電体層として好適に用いられ、1300°C以下で焼結可能であり、静電容量の温度係数が小さく、かつ-15~+150 ppm/°Cの範囲で任意に制御可能で、25°Cでの絶縁抵抗が1×10¹³ Ω以上で、比誘電率、誘電正接(tan δ)の周波数依存性が少なく、絶縁体層を薄くしても絶縁抵抗の加速寿命時間が長く、しかも絶縁抵抗の不良率が少ない高信頼性の非還元性誘電体磁器組成物を実現すること。

【解決手段】 [(Ca_xSr_{1-x})O]_m [(Ti_yZr_{1-y-z}Hf_z)O₂] で示される組成の誘電体酸化物を含む主成分と、Mn酸化物および/またはAl酸化物を含む第1副成分と、ガラス成分とを少なくとも含む誘電体磁器組成物である。主成分に含まれる式中の組成モル比を示す記号m、x、yおよびzが、0.90≤m≤1.04、好ましくは1.005≤m≤1.025、0.5≤x<1、好ましくは0.6≤x≤0.9、0.01≤y≤0.10、好ましくは0.02≤y≤0.07、0<z≤0.20、好ましくは0<z≤0.10の関係にある。

【選択図】 無し

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-372783
受付番号	50201952992
書類名	特許願
担当官	佐々木 吉正 2424
作成日	平成15年 1月 6日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000003067

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋1丁目13番1号

【氏名又は名称】 ティーディーケイ株式会社

【代理人】

【識別番号】 100097180

【住所又は居所】 東京都千代田区猿楽町2丁目1番1号 桐山ビル

前田・西出国際特許事務所

前田 均

【氏名又は名称】

【代理人】

【識別番号】 100099900

【住所又は居所】 東京都千代田区猿楽町2丁目1番1号 桐山ビル

前田・西出国際特許事務所

西出 真吾

【氏名又は名称】

【選任した代理人】

【識別番号】 100111419

【住所又は居所】 東京都千代田区猿楽町2丁目1番1号 桐山ビル

前田・西出国際特許事務所

大倉 宏一郎

【氏名又は名称】

次頁無

特願 2002-372783

出願人履歴情報

識別番号 [000003067]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都中央区日本橋1丁目13番1号
氏 名 ティーディーケイ株式会社

2. 変更年月日 2003年 6月27日

[変更理由] 名称変更

住 所 東京都中央区日本橋1丁目13番1号
氏 名 TDK株式会社